

21



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 13 353 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 69/738
C 08 K 5/12
G 03 F 7/028

②① Aktenzeichen: 199 13 353.0
②② Anmeldetag: 24. 3. 1999
④③ Offenlegungstag: 28. 9. 2000

DE 199 13 353 A 1

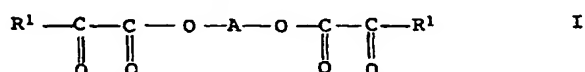
⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦② Erfinder:
Schwalm, Reinhold, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Königer, Rainer, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verwendung von Phenylglyoxalsäureestern als Photoinitiatoren
⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Phenylglyoxalsäureestern der Formel I



worin die beiden Reste R¹ und A in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen, als Photoinitiatoren in Pulverlacken für Außenanwendungen. Die Verbindungen der Formel I zeigen geringe Vergilbungsneigung.

DE 199 13 353 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Phenylglyoxalsäureestern als Photoinitiatoren in Pulverlacken für Außenanwendungen.

- 5 Konventionelle strahlungshärtbare Lacke enthalten in der Regel reaktive Monomere zur Einstellung der Applikationsviskosität (Reaktivverdünner) und werden bei Raumtemperatur gehärtet. Diese Lacke haben den Nachteil, dass die als Reaktivverdünner verwendeten Monomere in poröse Untergründe, wie Holz oder Papier, eindringen können und damit der UV-Härtung entzogen sind. Außerdem können bei der Belichtung von dreidimensionalen Objekten Schattenbereiche auftreten, die nur unzureichend belichtet werden, so dass flüssige Lacke in diesen Bereichen klebrig bleiben können.
- 10 Man hat daher wässrige UV-Lacke entwickelt, welche zur Trocknung thermisch behandelt und bei höheren Temperaturen gehärtet werden, siehe W. Reich et al., RadTech 98, Conference Proceedings, Chicago 1998, 258-265.

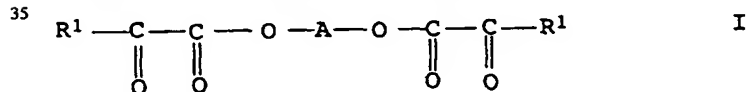
- Zur Vermeidung der erwähnten Probleme sind weiter UV-härtbare Pulverlacke vorgeschlagen worden, welche nach dem Auftragen auf das Substrat mittels konventioneller Methoden bei höheren Temperaturen aufgeschmolzen und gehärtet werden, siehe beispielsweise RadTech, Conference Proceedings, Chicago 1998, 170-176; JOT 1998, 2, 44-47; PPCJ 1997, (9), 18,20; EP 636 669 A; 650 985 A; 650 978 A und US 5,639,560. Ferner sind Dual Cure-Systeme bekannt, bei denen die Härtung durch Strahlung und Luftfeuchtigkeit erfolgt (US 4,138,299; 4,173,682; 4,415,604 und EP 549 116 A) oder welche neben einem UV-Radikalinitiator auch einen thermisch aktivierbaren Initiator enthalten (EP 844 286 A).

- Es hat sich gezeigt, dass viele der üblichen Photoinitiatoren unter der thermischen Belastung des Aufschmelzens von Pulverlacken zu flüchtig sind, um eine Härtung durch UV-Bestrahlung zu ermöglichen. Weiter ist die Verarmung an Photoinitiatoren an der Lackoberfläche besonders unerwünscht, weil dort die stärkste Sauerstoffinhibierung erfolgt, so dass eine unzureichende Härtung und damit schlechte Filmeigenschaften resultieren, wie niedrige Chemikalienbeständigkeit und unzureichende Blockfestigkeit. Man hat daher die weniger flüchtigen Ester der Aryl glyoxalsäure als Photoinitiatoren in Betracht gezogen, siehe beispielsweise DE 26 39 742 A, US 4,024,297 und die ältere, nachveröffentlichte DE 198 26 712 A. Polymergebundene Aryl glyoxylate sind aus der DE 28 25 955 A und Macromolecules 1998, 31, 322-327, bekannt.

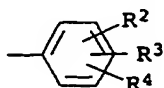
- Die WO 98/33 761 beschreibt Diester von Aryl glyoxalsäuren mit Diolen. Diese Ester sind Photoinitiatoren mit geringer Flüchtigkeit, die in flüssigen Systemen zur Anwendung kommen. Ihre Brauchbarkeit in Pulverlacken ist lediglich allgemein erwähnt.

- 30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Ester von Aryl glyoxalsäuren mit Diolen als Photoinitiatoren in Pulverlacken für Außenanwendungen besonders geeignet sind. Insbesondere hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß verwendeten Ester vor der Bestrahlung ohne Nachteile thermisch belastet werden können. Außerdem wurde gefunden, dass die Photoinitiatoren besonders vergilbungsarm sind.

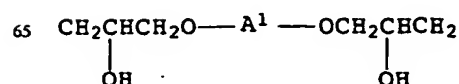
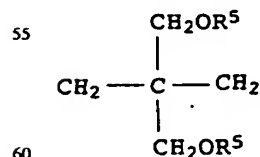
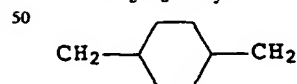
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Phenylglyoxalsäureestern der Formel I



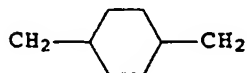
- 40 worin die beiden Reste R^1 unabhängig voneinander für einen Rest der Formel



- stehen, R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H , C_1 - C_6 -Alkyl, das gegebenenfalls durch OH , OC_1 - C_6 -Alkyl oder OCOC_1 - C_6 -Alkyl substituiert ist, oder für OH oder OC_1 - C_6 -Alkyl stehen; A für C_2 - C_6 -Alkylen oder einen Rest der Formeln



steht,
die Reste R⁵ unabhängig voneinander für H oder COCOR¹ stehen und
A¹ für C₂-C₆-Alkylen oder



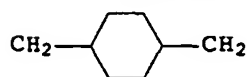
steht,
als Photoinitiatoren in Pulverlacken für Außenanwendungen.

C₁-C₆-Alkyl bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl und Hexyl.

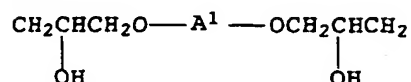
C₂-C₆-Alkylen steht für eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Alkylengruppen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, Isobutylen, tert-Butylen, Pentylen und Hexylen.

Vorzugsweise steht einer der Reste R², R³ und R⁴ für C₁-C₆-Alkyl und die beiden anderen für H, und besonders bevorzugt stehen R¹, R³ und R⁴ alle für H.

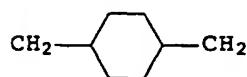
A steht vorzugsweise für



oder



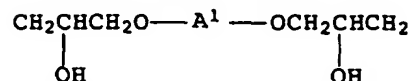
wobei A¹ für



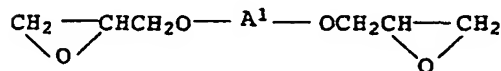
steht. Die Verbindungen der Formel I, worin A die genannten bevorzugten Bedeutungen hat, sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Verbindungen der Formel I sind entweder bekannt oder können nach den in der WO 98/33 761 beschriebenen Methoden hergestellt werden. Außerdem ist es möglich, die gewünschte Arylglyoxalsäure mit dem Alkohol in Anwesenheit eines sauren Katalysators, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure etc., nach Art einer klassischen Veresterung zu dem gewünschten Ester umzusetzen. Die Veresterung wird zweckmäßigerweise in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, beispielsweise ein Kohlenwasserstoff, wie Methylcyclohexan, Toluol, Xylol etc., durchgeführt. Das gebildete Wasser wird in üblicher Weise aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Die Verbindungen der Formel I, worin A für



steht, können hergestellt werden durch Umsetzung der entsprechenden Arylglyoxalsäure mit einem Diglycidylether der Formel



worin A¹ die oben angegebenen Bedeutungen besitzt. Die Umsetzung wird im Allgemeinen ohne Lösungsmittel und in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie ein Tetraalkylammoniumhalogenid, durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 80 bis 120°C.

Die Verbindungen der Formel I sind als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen brauchbar. Insbesondere sind sie als Photoinitiatoren in Pulverlacken für Innen- und vorzugsweise Außenanwendungen geeignet. Sie können alleine oder zusammen mit anderen Photoinitiatoren zur Anwendung kommen. Photoinitiatoren, mit welchen sie im Gemisch eingesetzt werden können, sind beispielsweise Mono- oder Bisacylphosphinoxide, Benzophenone oder Hydroxyacetophenone. Weitere andere Photoinitiatoren sind beispielsweise in der WO 98/33 761 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel I kommen im Allgemeinen in strahlungshärtbaren Zusammensetzungen zur Anwendung. Diese umfassen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte, strahlungshärtbare Substanz und wenigstens eine Verbindung der Formel I als Photoinitiator sowie gegebenenfalls weitere Photoinitiatoren und/oder Additive. Die Menge an Verbindungen der Formel I in den Zusammensetzungen liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der strahlungshärtbaren Substanz. Soweit Gemische mit anderen Photoinitiatoren zur Anwendung kommen, enthalten die Gemische im Allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht des Gemisches, an den anderen Photoinitiatoren.

Die Menge an strahlungshärtbarer Substanz in den Zusammensetzungen liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Im Falle von Pulverlacken liegt die Menge an strahlungshärtbaren Substanzen im Allgemeinen im Bereich von 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die strahlungshärtbare Substanz kann eine oder mehrere olefinische, radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen und monomerer oder polymerer, insbesondere oligomerer Natur sein. Beispiele für monomere Substanzen (Reaktivverdünner) mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat, und 2-Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat. Weitere Beispiele sind (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-C₁-C₄-alkylsubstituierte (Meth)acrylamide, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Vinylaromaten, wie Styrol, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit zwei oder mehreren Doppelbindungen sind die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkoholen mit vorzugsweise 2 bis 6 OH-Gruppen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Vertreter, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Bisphenol A, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höher funktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylethanol, Pentaerythrit, Dimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und propoxylierten Alkohole, sowie Vinylacrylat, Divinylbenzol, Diallylphthalat etc.

Bei den oligomeren bzw. polymeren strahlungshärtbaren Substanzen (strahlungshärtbare Bindemittel) handelt es sich insbesondere um Polyurethane, Polyester, Polyether oder Epoxyharze, welche ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt sind Polyesteracrylate, Polyetheracrylate und insbesondere Polyurethanacrylate (der Ausdruck "Acrylate" soll auch die entsprechenden Methacrylate umfassen), d. h. Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyesterolen, Polyetherolen und Polyurethanen mit freien Hydroxygruppen.

Bevorzugte Polyesteracrylate sind aufgebaut aus gesättigten oder ungesättigten Polycarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Maleinsäure etc., und den oben genannten Polyalkoholen mit vorzugsweise 2 bis 5 OH-Gruppen. Die Polyesteracrylate besitzen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 350 bis 10 000, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC).

Die Polyetheracrylate sind aufgebaut aus den erwähnten Polyalkoholen und besitzen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 350 bis 10 000, bestimmt mittels GPC.

Urethanacrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, wie Dirole, Polyole, Diamine, Polyamine, Dithiole oder Polythiole. Die Polyurethanacrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 30 000, insbesondere von 1500 bis 20 000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

Die Urethanacrylate haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mol (Meth)acrylgruppen pro 1000 g Urethanacrylat.

Vorzugsweise sind die Urethanacrylate aufgebaut aus

- a) C₁-C₈-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, C₂-C₁₅-Alkandiolen bzw. -polyolen oder C₂-C₈-Alkanolaminen als Kettenverlängerer; sie können auch Polyesterole oder Polyetherole als Aufbaukomponenten enthalten; und
- b) aliphatischen Polyisocyanaten, wie Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat, Addukten dieser Isocyanate an multifunktionelle Alkohole, wie Trimethylolpropan, Di- oder Trimerisationsprodukten der Isocyanate, wie Biurete oder Isocyanurate.

Bevorzugt sind aliphatische Polyisocyanate, wobei der Begriff aliphatisch auch nichtaromatische alicyclische Verbindungen einschließen soll.

Bevorzugte Urethanacrylate sind aliphatische Urethanacrylate, welche aromatische Ringsysteme allenfalls in untergeordneten Mengen von beispielsweise weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Urethanacrylate, und besonders bevorzugt keine aromatischen Ringsysteme enthalten.

Bevorzugt setzt sich die Gesamtmenge der strahlungshärtbaren Substanzen wie folgt zusammen:

- (i) 0,1 bis 10% eines Phenylglyoxylesters der Formel I und gegebenenfalls 0,1 bis 9,9% eines weiteren Photoinitiators oder eines Gemisches von Photoinitiatoren, so dass die Gesamtmenge an Photoinitiatoren 10% nicht überschreitet;
- (ii) 20 bis 95% eines oder mehrerer strahlungshärtbarer Bindemittel, bevorzugt Urethanacrylate, wie oben definiert;
- (iii) gegebenenfalls 1 bis 95% eines oder mehrerer strahlungshärtbarer Reaktivverdünner, die bevorzugt frei von Ethergruppen sind;
- (iv) gegebenenfalls 0,1 bis 60% eines Pigments oder Farbstoffes, gegebenenfalls 0,1 bis 10% Dispergiermittel;
- (v) gegebenenfalls 0,1 bis 10% weiterer Additive, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Lichtschutzmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer, Slippadditive, Amine etc.;
- (vi) gegebenenfalls 1 bis 50% Lösemittel,

jeweils in Gew.-% und bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Substanz.

Bevorzugt enthalten die strahlungshärtbaren Verbindungen nur geringe oder keine aromatischen Anteile. Der Gehalt an aromatischen Kohlenstoffatomen (d. h. Kohlenstoffatomen, die Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sind) liegt vorzugsweise unter 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.-%.

%, bezogen auf die Gesamtmenge der strahlungshärtbaren Verbindungen. Insbesondere beträgt er 0%.

Die strahlungshärtbaren Substanzen können in den Zusammensetzungen lösungsmittelfrei, in organischen Lösungsmitteln gelöst oder in Wasser dispergiert vorliegen. Lösungsmittel bzw. Wasser liegen dabei im Allgemeinen in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

Bevorzugt sind lösungsmittelfreie Systeme, d. h. die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen liegen in Form eines Pulverlacks vor. Besonders bevorzugt hat der Pulverlack folgende Zusammensetzung:

- (i) 0,1 bis 10% eines Phenylglyoxylesters der Formel I und gegebenenfalls 0,1 bis 9,9% eines weiteren Photoinitiators oder eines Gemisches von Photoinitiatoren, so dass die Gesamtmenge an Photoinitiatoren 10% nicht überschreitet;
- (ii) 20 bis 95% eines oder mehrerer strahlungshärtbarer Bindemittel, bevorzugt ein Urethanacrylat, wie oben definiert;
- (iii) gegebenenfalls 0,1 bis 60% eines Pigments oder Farbstoffes, gegebenenfalls 0,1 bis 10% Dispergiermittel;
- (iv) gegebenenfalls 0,1 bis 10% weiterer Additive, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Weichmacher, Lichtschutzmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer, Slipadditive, Amine etc.;

jeweils in Gew.-% und bezogen auf das Gesamtgewicht der strahlungshärtbaren Substanz.

Neben den Photoinitiatoren und strahlungshärtbaren Verbindungen können die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen weitere Bestandteile enthalten, insbesondere anorganische und organische Pigmente, wie Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Chromoxid oder Azoverbindungen; Bindemittel, wie Polyacrylate; Verlaufsmittel; Adhäsionsverbesserer; Kettenverlängerungsmittel; Füllstoffe, wie Silikate, Carbonate oder Sulfate; Farbstoffe; Netzmittel; Verlaufshilfsmittel und Stabilisatoren. Bei Anwendungen im Außenbereich, d. h. für Beschichtungen, welche dem Tageslicht direkt ausgesetzt sind, enthalten die Massen insbesondere UV-Absorber und Radikalfänger.

UV-Absorber wandeln UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Brauchbare UV-Absorber sind beispielsweise Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäureester und Oxalanilide.

Radikalfänger binden intermediär gebildete Radikale. Brauchbare Radikalfänger sind beispielsweise sterisch gehinderte Amine, welche als HALS (hindered amine light stabilizers) bekannt und z. B. in WO 98/33 761 beschrieben sind.

Für Außenanwendungen beträgt der Gehalt an UV-Absorbern und Radikalfängern insgesamt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der strahlungshärtbaren Verbindungen.

Außerdem können die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen auch noch Verbindungen enthalten, die durch andere chemische Reaktionen zur Härtung beitragen. In Betracht kommen beispielsweise Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Amingruppen vernetzen.

Die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen eignen sich als Beschichtungsmassen. Es kommen unterschiedliche Substrate in Betracht, beispielsweise Metall, Holz, Papier, Keramik, Glas oder Kunststoff. Es kann sich um Schutzbeschichtungen oder dekorative Beschichtungen handeln. Insbesondere eignen sich die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen als Beschichtungsmassen, welche im Außenbereich Anwendung finden, also dem Tageslicht ausgesetzt sind. Derartige Anwendungen sind beispielsweise Außenbeschichtungen von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen, wie Personenkraftwagen, Lastkraftwagen, Schienenfahrzeugen und Flugzeugen. Die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als pigmentfreier Decklack für Kraftfahrzeuge.

Die strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen können anhand bekannter Methoden auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht werden. In Betracht kommen insbesondere Auftragsverfahren wie Spritzen, Aufrollen, Auftrakteln etc.

Die Härtung kann durch Bestrahlen mit Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 600 nm erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch handelsübliche UV-Lampen zur Bestrahlung verwendet.

Pulverlacke werden nach üblichen Pulverauftragsverfahren, beispielsweise elektrostatischem Pulversprühen oder Wirbelsintern auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Im Falle von Holz als Substrat kann beispielsweise vor dem elektrostatischen Versprühen noch ein Leitfähigkeitshilfsmittel aufgebracht werden. Nach dem Aufbringen des Pulverlacks auf das Substrat wird eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100°C vorgenommen, um den Pulverlack zu einer gleichmäßigen Schicht aufzuschmelzen. Im Anschluss daran erfolgt die Härtung durch Bestrahlung.

Die unter Verwendung der Photoinitiatoren der Formel I hergestellten Beschichtungen und Produkte zeigen eine hohe Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse und insbesondere eine geringe Vergilbungsneigung und eine hohe Hydrolysestabilität. Auch die bei der Anwendung von Pulverlacken häufig auftretende Anfangsvergilbung nach der thermischen Behandlung ist verringert. Außerdem hat sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemäßen Glyoxalsäureester leicht zu strahlungshärtbaren Zusammensetzungen formulieren lassen. Insbesondere sind sie in den Zusammensetzungen im Allgemeinen klar löslich, während dies bei vergleichbaren Glyoxalsäureestern nicht der Fall ist.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Darstellung von Pentaerythrit-tetraglyoxylat

12,0 g Pentaerythrit, 42,8 g Phenylglyoxylsäure und 0,27 g Schwefelsäure werden in 17,8 g Methylcyclohexan suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Das Wasser der Veresterung wird über ein Trenngefäß entfernt, so dass nach 8 Stunden die Veresterungsreaktion beendet ist. Nach der Destillation des Methylcyclohexans bleibt eine feste Schmelze zu-

DE 199 13 353 A 1

rück (Säurezahl 25 mg KOH/g). Gewichtsverlust nach 3 Stunden bei 130°C: 7,3%.

Beispiel 2

Darstellung von 1,4-Butandiolglycidyletherdiglyoxylat

21,4 g 1,4-Butandiolglycidylether (Araldit DY026) werden mit 30 g Phenylglyoxylsäure in Gegenwart von 0,5 g Tetrabutylammoniumbromid gemischt. Das Gemisch wird vorsichtig auf 103°C aufgeheizt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, bis die Säurezahl auf 7,2 mg KOH/g gefallen ist. Das Produkt ist eine hochviskose Flüssigkeit (153,6 Pa · s). Gewichtsverlust nach 3 Stunden bei 130°C: 0,7%.

Beispiel 3

Darstellung von 1,4-Bis-(phenylglyoxyloxymethyl)-cyclohexan

28,84 g 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 72,23 g Phenylglyoxylsäuremethylester und 0,82 g Dibutoxydibutylzinn werden in einem Reaktionskolben bei 180°C aufgeschmolzen und über eine Kolonne Methanol abdestilliert. Nachdem nahezu die theoretische Menge Methanol überdestilliert wurde; wird der Rückstand am Rotationsverdampfer einrotiert, in Ethanol digeriert und der entstandene Feststoff abgesaugt. IR- und H-NMR-Spektrum entsprechen der erwarteten Struktur. Schmelzpunkt: 92°C. Gewichtsverlust nach 3 Stunden bei 130°C: 0,5%.

Beispiel 4

4 Teile 1,4-Cyclohexandimethanoldi(phenylglyoxylat) wurden in 96 Teilen Laromer LR 8987 (eine Mischung aus Hexandiolacrylat und einem aliphatischen Urethanacrylat) klar gelöst. Über eine Kastenrakel wurde eine Glasplatte mit dieser Formulierung beschichtet, so dass ein Film mit einer Dicke von 50 µm bzw. 100 µm gebildet wird. Anschließend wurde mit 10 m/min unter Luft in einem IST-Bandbelichter gehärtet. Pendeldämpfung nach DIN 53157 (ISO Norm 1522): 133 sec
Erichsen-Tiefung nach DIN EN ISO 1520: ca. 5 mm
Bleistift Härte: 2H

Beispiel 5 (Vergleich)

4 Teile 4,4'-Isopropylidendicyclohexanoldi(phenylglyoxylat) [hydriertes Bisphenol-A-di(phenylglyoxylat)] konnten in 96 Teilen Laromer LR 8987 nicht gelöst werden. Dadurch war auch eine Strahlungshärtung nicht möglich. 4 Teile 1,4-Cyclohexandiol-di(phenylglyoxylat) lösten sich nicht vollständig in 96 Teilen Laromer LR 8987. Die Löslichkeit war jedoch ausreichend, um einen Film wie oben beschrieben herzustellen und zu härten. Pendeldämpfung nach DIN 53157 (ISO Norm 1522): 141 sec
Erichsen-Tiefung nach DIN EN ISO 1520: ca. 0,6 mm
Bleistift Härte: 2H

Beispiel 6

a) Löslichkeit in Hexandiolacrylat (HDDA)

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
1,4-Cyclohexandimethanol-di(phenylglyoxylat)	lö	lö	lö	lö	lö	lö	n.l.
4,4'-Isopropylidendicyclohexanoldi(phenylglyoxylat)	lö	n.l.					
1,4-Cyclohexandiol-di(phenylglyoxylat)	lö	lö	n.l.				

(n.l. = nicht löslich, lö = löslich)

b) Weiterhin wurde die Löslichkeit von je 2% 1,4-Cyclohexandimethanoldi(phenylglyoxylat) und 4,4'-Isopropylidendicyclohexanoldi(phenylglyoxylat) in einem aliphatischen Urethanacrylat geprüft. Das 1,4-Cyclohexandimethanol-di(phenylglyoxylat) war löslich, während das 4,4'-Isopropylidendicyclohexanoldi(phenylglyoxylat) sich nicht oder nicht vollständig löste.

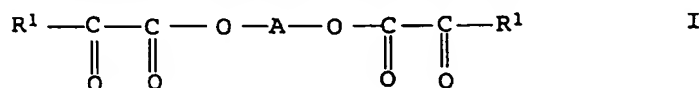
Beispiel 7

In einer Rührapparatur werden 204,2 T (T = Teile) Isophorondiisocyanat und 0,3 T Dibutylzinndilaurat vorgelegt und bei 60°C 91,64 T Hydroxyethylacrylat, 36,00 T Butandiol und 11,80 T Trimethylolpropan zugegeben. Es erfolgt exothermer Temperaturanstieg bis ca. 110°C. Anschließend wird auf 135°C erwärmt und diese Temperatur 10 Minuten gehalten, dann wird auf ca. 100°C gekühlt. 11,00 T Cyclohexandimethanoldi(phenylglyoxylat) (Photoinitia-

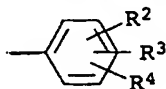
tor) werden eingebracht, die Schmelze wird auf Aluminiumfolie gegossen, nach dem Erstarren gemahlen und auf 40 µm abgesiebt. Das Pulver wird in einer Pulverkabine elektrostatisch auf Blechtafeln gesprüht, unter einer IR-Lampe rasch auf 130°C erwärmt und mit 40 m/min UV-belichtet. Nach dem Abkühlen resultieren harte Lackfilme mit guter Lösemitelbeständigkeit (> 50 Hübe/MEK).

Patentansprüche

1. Verwendung von Phenylglyoxalsäureestern der Formel I

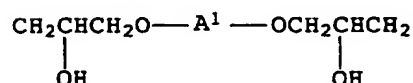
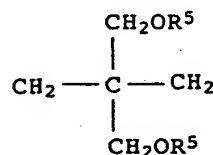
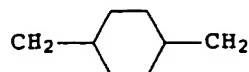


worin die beiden Reste R¹ unabhängig voneinander für einen Rest der Formel



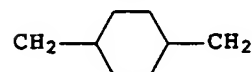
stehen,

R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch OH, OC₁-C₆-Alkyl oder OCO-C₁-C₆-Alkyl substituiert ist, oder für OH oder OC₁-C₆-Alkyl stehen;
A für C₂-C₆-Alkylen oder einen Rest der Formeln



steht,

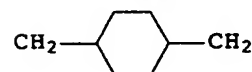
die Reste R⁵ unabhängig voneinander für H oder COCOR¹ stehen und
A¹ für C₂-C₆-Alkylen oder



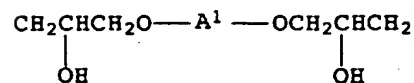
steht,

als Photoinitiatoren in Pulverlacken für Außenanwendungen.

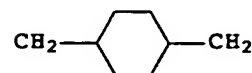
2. Verwendung nach Anspruch 1 von Phenylglyoxalsäureestern der Formel I, worin A für



oder



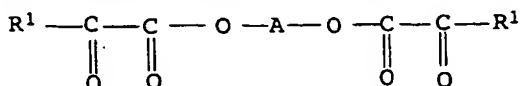
steht, und
A¹ für



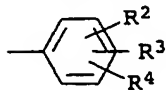
steht.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 zur Außenbeschichtung von Gebäuden oder Gebäudeteilen und Beschichtungen auf Fahrzeugen oder Flugzeugen.

4. Phenylglyoxalsäureester der Formel I

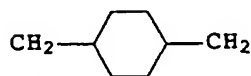


worin R¹ für

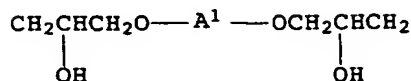


steht;

A für

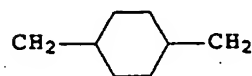


oder



steht; und

A¹ für



steht.

5. Phenylglyoxalsäureester nach Anspruch 4 der Formel I, worin R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

6. Strahlungshärtbare Zusammensetzung, enthaltend als Photoinitiator wenigstens einen Phenylglyoxalsäureester nach Anspruch 4 oder 5.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6 in Form eines Pulverlackes.

8. Verfahren zur Beschichtung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Substrate eine Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7 aufträgt, bei Verwendung eines Pulverlackes nach Anspruch 7 eine Wärmebehandlung vornimmt, um den Pulverlack aufzuschmelzen, und das beschichtete Substrat mit Licht einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt.

9. Beschichtetes Substrat, das zumindest teilweise mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7 beschichtet ist.

10. Beschichtetes Substrat, erhältlich nach Anspruch 8.